Vergleich
der
Pentosen-Bestimmungsmethoden
vermittelst
Phenylhydrazin und Phloroglucin
und
einige Studien über Furfurolbildung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Max Krüger
aus Genschmar.

Göttingen.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.
1895.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Nov. 1895.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Diese Arbeit wurde im agriculturchemischen Laboratorium der Universität Göttingen unter Anleitung des Herrn Prof. Tollens angefertigt, dem ich für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank ausspreche.

I. Teil.

I. Einleitung.

Bei der ausserordentlichen Bedeutung, welche die in der Pflanzenwelt sehr verbreiteten Pentosen und Pentosane[1]), für den Chemiker, für den Botaniker und Physiologen haben, ist es natürlich, dass man vielfach versucht hat, dieselben quantitativ zu bestimmen, und verschiedene Methoden für diesen Zweck ausgearbeitet hat.

Alle diese Methoden gründen sich darauf, dass die Pentosane durch Hydrolyse in Pentosen, und diese wiederum in Furfurol übergeführt werden.

Die hier stattfindenden Hauptreaktionen[2]) sind folgende:

$$\underset{\text{Pentosane}}{C_5H_8O_4} + H_2O = \underset{\text{Pentose}}{C_5H_{10}O_5}$$

$$\underset{\text{Pentose}}{C_5H_{10}O_5} = \underset{\text{Furfurol}}{C_5H_4O_2} + 3H_2O$$

---

[1]) Pentosane sind solche in Vegetabilien vorhandenen Stoffe, aus welchen durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren die Pentosen hervorgehen. Die Pentosane stehen also zu den Pentosen in demselben Verhältnis wie z. B. Stärke zu Dextrose oder Galaktan zu Galaktose, d. h. sie sind $C_5H_{10}O_5 - H_2O$ oder $C_5H_8O_4$.

[2]) Tollens, Kurzes Handb. d. Kohlenhydr. II. S. 74, 202.

(Es möge gleich bemerkt werden, dass nicht die ganze Menge der Pentose in Furfurol übergeführt wird, da viel Huminsubstanz als Nebenprodukt auftritt, und hierzu stets ein beträchtlicher Teil der Pentose verbraucht wird. Doch kann man aus der experimentell ermittelten Menge des entstandenen Furfurols auf die Menge der vorhandenen gewesenen Pentosen resp. Pentosane schliessen, weil die betreffenden Reaktionen stets annähernd gleichmässig vor sich gehen.)

Die Menge des Furfurols wird auf verschiedene Weise bestimmt.

Zuerst suchten Stone[1]), Wheeler, Allen und Tollens das Furfurol durch Fällen mit Ammoniak und Wägen des so gebildeten Furfuramides zu bestimmen. Diese Methode wurde aber wegen ihrer Ungenauigkeit bald verlassen, und Günther und Tollens[2]) arbeiteten eine neue Methode aus, nach welcher das Furfurol durch Titration mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung bestimmt wurde. Diese Methode wurde von Stone[3]) modifiziert. Die Methoden genügten jedoch nicht völlig und mussten einem von de Chalmot und Tollens[4]) ausgearbeiteten Verfahren Platz machen. Letztere fällten das Furfurol mit essigsaurem Phenylhydrazin und stellten das Gewicht des abfiltrirten und getrockneten Furfurolhydrazons fest. An dieser gewichtsanalytischen Phenylhydrazin-

[1]) Stone u. Tollens, Ber. 24, p. 3575.

[2]) Dissert. von Günther. Vers.-Stat. 39, p. 433. Ber. 24, p. 3583.

[3]) Journal of analyt. and applied chemistry Vol. V. No. 8 (1891). Ber. 24, p. 3019.

[4]) Dissert. von de Chalmot. Vers.-Stat. 39, 433. Ber. 24, p. 3583.

methode haben dann Flint[1]), Mann[2]) und Tollens noch Verbesserungen angebracht.

Während Tollens und seine Schüler versuchten, das Furfurol mittelst Phenylhydrazins zu bestimmen, hat Hotter[3]) die Einwirkung von Pyrogallol auf Furfurol bei Gegenwart von 12 %iger Salzsäure für diesen Zweck benutzt. Hotter erhitzt die Salzsäure haltende Furfurollösung mit überschüssigem Pyrogallol im zugeschmolzenen Rohr 1—2 Stunden auf 100—110°, bringt den gebildeten Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet bei 103° und wägt. Das durch 1,974 dividierte Gewicht des Niederschlags ergiebt die Menge des in der Lösung enthaltenen Furfurols. Die Zahl 1,974 ist empirisch bestimmt worden, indem man ermittelte, wie viel Gewichtsteile des Condensationsproduktes aus einem Teil Furfurol entstehen.

Diese Methode ist, obwohl sie ganz brauchbare Resultate zu liefern scheint, doch etwas schwierig in der Ausführung, und dieser Umstand hat Councler[4]) veranlasst, Versuche mit Phloroglucin anzustellen, welches bedeutend leichter als Pyrogallol auf Furfurol reagiert, so dass es nicht nötig ist, das Reaktionsgemisch auf höhere Temperaturen zu bringen. Nachdem die salzsäurehaltige Furfurollösung mit überschüssigem Phloroglucin versetzt war, liess Councler 12 Stunden stehen, filtrierte den gebildeten Niederschlag ab, trocknete und wog ihn.

Zur Bestimmung ganz kleiner Furfurolmengen ist

---

[1]) Dissert. von Flint. Vers.-Stat. 42, p. 382.

[2]) Dissert. von Mann. Mann u. Tollens, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. Bd. 44. 1894. S. 426.

[3]) Chem. Zeit. 1893. 17, S. 1745.

[4]) Chem. Zeit. 1894. 18. No. 51 S. 966.

ferner von de Chalmot[1]) noch eine colorimetrische Methode angewandt und empfohlen worden. Bei dieser Methode vergleicht man die Intensität der Rotfärbung, welche die betreffenden Furfurol haltenden Destillate mit Anilinacetatlösung geben, mit der durch Furfurollösung von bestimmten Gehalt hervorgebrachten Färbung.

Die gewichtsanalytische Methode von Tollens und seinen Mitarbeitern ist vielfach benutzt und erprobt worden, so neuerdings noch von Stift[2]); sie lässt sich recht gut ausführen, ist aber doch ziemlich umständlich und erfordert einen besondern Trockenapparat.

Die Methode von Councler ist bis jetzt noch nicht von Anderen erprobt und wohl auch noch nicht völlig ausgearbeitet[3]); sie schien aber in der Ausführung viel einfacher als die Phenylhydrazinmethode zu sein. Ich habe sie deshalb geprüft, etwas verändert und das Verhältnis zwischen dem entstandenen Phloroglucin-Niederschlage und dem vorhanden gewesenen Furfurol bestimmt und bin so dazu gelangt, diese relativ einfache Methode so zu gestalten, dass sie die umständlichere Phenylhydrazinmethode ersetzen kann und bei leichter Ausführbarkeit genügend genaue Resultate liefert. Es ist dies der erste Teil meiner Arbeit. Im zweiten Teile berichte ich über einige Studien über Furfurolbildung und furfurolbildende Körper.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. Vol. XV. No. 7.

[2]) Oester.-Ung. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft 1894, p. 925; 1895, 2. H. Sep.-Abdr. S. 13.

[3]) s. u. S. 22 Welbel u. Zeisel.

II. Darstellung der Arbeitsweisen.

Zunächst möge eine genaue Beschreibung der Methoden samt den erhaltenen Resultaten gegeben werden:

a) Methode von Tollens und seinen Mitarbeitern.

Der Gang dieser Methode ist folgender: Es werden, je nach dem Gehalt der zu untersuchenden Substanz an Pentosen 2—5 gr derselben in einem ca. 300 ccm fassenden Kolben [1]), der in einem Metallbade steht, und durch ein Kugelrohr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, gebracht, 100 ccm Salzsäure von spec. Gew. 1,06 hinzugethan und das Metallbad auf ca. 160° erhitzt. Bei dieser Temperatur destillieren in je etwa 10 Minuten 30 ccm furfurolhaltiger 12 %iger Salzsäure über, welche in einem 30 ccm fassenden Maasscylinderchen aufgefangen und aus diesem in ein grösseres Becherglas gegossen werden. Sobald 30 ccm überdestilliert sind, lässt man stets 30 ccm neue Säure vom spec. Gew. 1,06 durch einen Hahntrichter in den Kolben fliessen. Diese Destillation wird so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen des Destillates mit einem Tropfen essigsaurer Anilinlösung [2]), den man auf Filtrirpapier gebracht hat, keine rote Färbung mehr hervorbringt. — In der Regel braucht man nicht mehr als 300 ccm überzudestillieren, und das Maximalquantum über-

---

[1]) Der Apparat findet sich abgebildet in den »Landw. Versuchs-Stationen« 1893, 42. Bd. 1. VI. p. 398.

[2]) Diese Lösung stellt man dar, indem man zu Anilin 50 %ige Essigsäure so lange hinzugiebt, bis eine klare Lösung entstanden ist; sie ist ein ausserordentlich scharfes Reagens auf Furfurol.

steigt kaum jemals 400 ccm. Man nimmt nun letzteres Quantum als Norm an und ersetzt das daran fehlende Volumen durch 12 %ige Salzsäure. Die Flüssigkeit wird dann mit gepulvertem durch ein 1 mm Sieb geriebenem kohlensauren Natrium gesättigt und mit einigen Tropfen Essigsäure wieder angesäuert. Die Lösung wird sodann mit Wasser zu 500 ccm aufgefüllt und mit 10 ccm essigsaurem Phenylhydrazin (12 gr Phenylhydrazin, 7,5 gr Eisessig mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt) versetzt. Dann wird eine halbe Stunde lang mit Hülfe einer Turbine und einer Federfahne umgerührt. Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag lässt sich besser abfiltrieren, als der bei ruhigem Stehen erhaltene.

Zum Filtrieren bedient man sich kleiner an einem Ende ausgezogener Glasröhren, in welchen ein Pfropfen Glaswolle als Filter dient. Es wird an der Saugpumpe die Flüssigkeit durch diese Röhre filtriert; nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag mit 100 ccm Wasser ausgewaschen, worauf die Röhrchen im Vakuum bei langsamem Zutritt trockener Luft bei einer Temperatur von 65—70° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen werden. Es genügen ca. $1^1/_2$—2 Stunden zum Trocknen. Dann wird der Niederschlag mit heissem Alkohol aus dem Röhrchen herausgelöst, dieses wiederum getrocknet und gewogen. Die Differenz giebt die Menge des Furfurolhydrazons ($C_5H_4O = N_2HC_6H_5$). Um hieraus die Menge des Furfurols zu berechnen, benutzte ich die von Mann und Tollens[1]) empirisch gefundene Formel: Furfurolhydrazon $\times$ 0,516 + 0,0104 = Furfurol, wobei die Zahl

[1]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Industrie d. D. R. 1894. S. 426.

0,516 das Verhältnis von Furfurol zu Hydrazon ausdrückt, während die zweite Zahl die Menge des Furfurols ist, welches als Hydrazon in der Lösung geblieben ist. Ich habe nun nach dieser Methode gearbeitet und habe zuerst reine Furfurollösungen, deren Gehalt mir bekannt war, angewandt. Das hierzu benutzte Furfurol wurde von mir aus gewöhnlichem Furfurol des Handels, das eine tief dunkle Farbe und einen unangenehmen Geruch besass, dargestellt.

Nach Stenhouse[1]) wurden 100 gr des rohen Furfurols mit 100 gr destillierten Wassers und 2 gr conc. Schwefelsäure versetzt, und dieses Gemisch unter allmählichem Zusatz von 1—1½ gr chromsauren Kali's eine Stunde lang gut durchgeschüttelt. Der unangenehme Geruch war verschwunden und nur der dem Furfurol eigentümliche Geruch noch wahrnehmbar. Auch war die tief dunkle Färbung der Flüssigkeit in eine hellere übergegangen. Jetzt wurde im Scheidetrichter die untere hellgelbe, ölige hauptsächlich Furfurol enthaltende Flüssigkeit von der oberen wässrigen Lösung des Furfurols getrennt. Nachdem beide Flüssigkeiten zum Zwecke der Neutralisation der Schwefelsäure mit kohlensaurem Calcium gut durchgeschüttelt waren, wurde die erstere über kohlensaurem Calcium destilliert. Aus der wässrigen Lösung gewann ich durch wiederholte Destillation immer stärkere Lösungen und das Furfurol in Form öliger Tropfen. Die beiden so gewonnenen Furfurolmengen wurden vereinigt und einer nochmaligen Destillation unterworfen. Bei 161—162° ging ein farbloses angenehm riechendes Furfurol über, das bis zum Gebrauche in einem zugeschmolze-

[1]) Annalen der Chemie u. Physik Bd. 156, p. 188.

nen Gefässe aufbewahrt wurde. Das käufliche Phenylhydrazin wurde durch mehrfache Destillation gereinigt. Das zwischen 236° und 239° übergegangene Destillat wurde ebenfalls in ein Glasgefäss eingeschmolzen.

Die so vorbereiteten Körper habe ich für meine Analysen verwendet, deren Resultate folgende Tabelle zeigt:

Angew. Furfurol	Hydrazon	Auf 1 gr Furfurol erhaltenes Hydrazon		Nach der Formel Hydrazon × 0,516 + 0,0104 berechnete Furfurol-Prozente.	
0,1002	0,1722	1,719		99,05	
	0,1721	1,718	1,732	99,00	99,69
	0,1725	1,722		99,21	
	0,1770	1,767		101,52	
0,2004	0,3727	1,860		101,14	
	0,3745	1,869		101,61	
	0,3741	1,867		101,51	
	0,3749	1,871		101,71	
	0,3615	1,804		98,26	
	0,3640	1,816	1,843	98,91	99,96
	0,3655	1,824		99,29	
	0,3654	1,823		99,27	
	0,3652	1,822		99,22	
	0,3627	1,813		98,57	
0,4020	0,7634	1,899		100,57	
	0,7663	1,906		100,94	
0,5025	0,9538	1,898		100,01	
	0,9565	1,903		100,28	
0,6030	1,1577	1,920		100,79	
	1,1570	1,918		100,73	

Das Furfurol wurde abgewogen, in Wasser gelöst und je 10, 20 oder mehr ccm, welche die betr. Menge enthielten, abpipettiert, darauf wurden Wasser und concentrierte Salzsäure hinzugegeben, so dass 400 ccm. 12 %iger Salzsäure entstanden, welche mit Natriumcarbonat, Essigsäure und 10 ccm Phenylhydrazinlösung versetzt und weiter so behandelt wurden, wie es eben beschrieben ist.

Diese Zahlen scheinen auf den ersten Blick nicht vollständig den an eine quantitative Analyse zu stellenden Anforderungen zu entsprechen; wenn man aber bedenkt, dass die Ausführung der Analyse ziemlich schwierig ist, und zahlreiche Fehlerquellen vorhanden sind, so muss man die Resultate als ganz befriedigend und mit denen von Flint und Mann übereinstimmend ansehen.

b) Methode von Councler.

Die Councler'sche Methode gründet sich, wie ich oben schon erwähnt habe, auf die Condensationsfähigkeit des Furfurols mit Phloroglucin in Gegenwart von Salzsäure. Der Verlauf der Reaktion ist nicht klar: Wenn letztere folgendermassen verläuft

$$\text{I.} \quad C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_{10}O_5;$$

$$\text{II.} \quad 2C_{11}H_{10}O_5 = C_{22}H_{18}O_9 + H_2O,$$

so würde diese Reaktion den von Baeyer[1]) für die Condensation von Phenolen mit Aldehyden ermittelten Gesetzen folgen. Jedoch geben die Verbrennungen des Endproduktes, welche Councler gemacht hat, ganz andere Zahlen, als dem Körper $C_{22}H_{18}O_9$ entsprechen würden. Es scheint vielmehr ein Körper von der Formel $C_{16}H_{12}O_6$

[1]) Ber. 1872. 5. 25.

vorzuliegen[1]). Dass auch die Constitution des Körpers nicht bekannt ist, bedarf keiner weiteren Erwähnung. Viele Analytiker werden sich vielleicht scheuen, das Furfurol durch Überführen in einen ganz unbekannten Körper zu bestimmen. Wenn man jedoch experimentell das Verhältnis von Furfurol zu jenem Körper genau ermittelt hat, so ist die Analyse ebenso genau und sicher wie jede andere. Councler verfuhr nun folgendermassen. Er brachte das abgewogene feste Phloroglucin in ca. 30—75 ccm fassende Fläschchen mit Glasstopfen, setzte 10 resp. 20 ccm einer ca. 1 %igen Furfurollösung und Salzsäure hinzu und liess, nachdem er einige Male umgeschüttelt, über Nacht stehen. Am nächsten Morgen wurde der gebildete Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat ausgewaschen.

Ich möchte hier einige der von Councler erhaltenen Resultate anführen und zwar diejenigen, die er bei Anwendung von 12 %iger Salzsäure erhielt. Er hat ausserdem mit Salzsäure verschiedenster Conzentration Versuche gemacht, jedoch interessieren uns diese nicht, weil ja die Stärke der Salzsäure bei der Destillation der Pentosen immer 12 % und somit die Concentration von vornherein gegeben ist.

---

[1]) s. a. S. 22 Welbel u. Zeisel.

Angew. Furfurol	Stärke der Salzsäure %	Gewicht des Niederschlags	Berechnetes Furfurol	% Furfurol	Mittelzahl
20 ccm					
0,2056	12,7	0,4418	0,2084	101,3	
		0,4437	0,2093	101,8	102,5
		0,4450	0,2146	104,3	
10 ccm					
0,1028	12,7	0,2263	0,1067	103,8	
		0,2187	0,1031	100,2	101,4
		0,2186	0,1031	100,2	
10 ccm					
0,1028	12,7	0,2148	0,1013	98,5	
10 ccm					
0,1010	12,5	0,2158	0,1018	100,8	
		0,2123	0,1001	99,1	100,7
		0,2194	0,1085	102,4	
5 ccm					
0,0505	12,5	0,1047	0,05107	101,0	
		0,1041	0,05078	100,5	

Es ergiebt sich hieraus, dass 1 Teil Furfurol, wenn ca. 0,2 gr Niederschlag erhalten werden, im Mittel etwa 2,12, wenn ca. 0,1 gr erhalten wird, etwa 2,05 Teilen Niederschlag entspricht. Mit diesen Faktoren hat man das Gewicht des erhaltenen Niederschlages zu dividieren, um die Menge des Furfurols zu finden.

Die von Councler angegebenen Resultate sind immerhin brauchbar, jedoch scheint mir das Verfahren von Councler, in einer so geringen Flüssigkeitsmenge das Furfurol zu bestimmen, nicht allgemein empfehlenswert, und noch nicht für die grössere Menge Flüssigkeit, welche man durch Destillation von Pentosen mit Salzsäure erhält,

passend ausgearbeitet zu sein. Wenn man von den 300 bis 400 ccm Destillat, welche man bei der Pentosendestillation erhält, nur 10—20 ccm zur Bestimmung nimmt, so kann bei der Umrechnung auf 400 ccm ein ziemlich grosser Fehler entstehen, und ausserdem kann man bei dem Councler'schen Verfahren, das Phloroglucin in festem Zustande hinzuzugeben, nie sicher sein, ob sich alles gelöst hat. Aus diesen Gründen habe ich stets in der gesammten Flüssigkeitsmenge das Furfurol bestimmt, und habe das Phloroglucin stets vorher aufgelöst. Natürlich ist es etwas weniger bequem, mit 400 ccm Flüssigkeit zu arbeiten, als mit 20 ccm; aber ich glaube, dass auf diese Weise die Analysen genauer ausfallen, und dass dieser letztere Umstand ausschlaggebend sein muss.

Zuerst habe ich experimentell das Verhältnis zwischen dem angewandten Furfurol und dem erhaltenen trockenen Niederschlage bestimmt und hierbei folgendermassen gearbeitet.

Ich stellte eine ca. 1%ige Furfurollösung dar und nahm von dieser 10, 20, 30 u. s. w. ccm, welche ich in grosse Erlenmeyer-Kolben fliessen liess, in denen sich das zur Ausfällung nötige Phloroglucin, in 12%iger Salzsäure gelöst, befand. Es wurde dann mit derselben Säure zu 400 ccm aufgefüllt, die Flüssigkeit tüchtig durchgeschüttelt und 12 Stunden sich selbst überlassen. Sogleich nach dem Mischen der Bestandteile nahm die Flüssigkeit eine schöne gelbe Färbung an, welche jedoch sehr bald durch alle Nüancen hindurch in dunkelgrün überging. Nach kurzer Zeit fiel ein dunkelgrüner Körper aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen vollständig schwarz erschien. Ich nenne ihn der Kürze halber Phloroglucid. Nach 12 Stunden wurde die Flüssigkeit durch vorher bei

100° getrocknete und gewogene Filter an einer sehr schwach saugenden Pumpe vorsichtig abfiltriert, der Niederschlag mit ca. 150 ccm Wasser nachgewaschen und 3—4 Stunden im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Dann wurde das Filter mit Niederschlag in das vorher benutzt gewesene Stöpselglas gebracht und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Die so erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Angew. Furfurol	Angew. Phloroglucin	Erhaltener Niederschlag	Auf 1 gr Furfurol erhalt. Niederschlag (Phloroglucid)	Nach der Formel $\frac{\text{Niederschlag}}{1{,}82}$ berechnetes Furfurol	% Furfurol
0,1003	0,2	0,1840	1,835	0,10109	100,78
		0,1847	1,842	0,10148	101,17
		0,1840	1,835	0,10109	100,78
		0,1819	1,814	0,09994	99,64
		0,1813	1,808	0,09961	99,31
		0,1823	1,818	0,10016	99,86
		0,1813	1,808	0,09961	99,31
				Nach der Formel $\frac{\text{Niederschlag}}{1{,}92}$ berechnet	
0,2002	0,4	0,3807	1,803	0,19828	99,09
		0,3848	1,922	0,20042	100,10
		0,3804	1,901	0,19812	98,96
		0,3870	1,933	0,20156	100,67
		0,3899	1,948	0,20306	101,42
		0,3866	1,931	0,20135	100,57
		0,3860	1,928	0,20104	100,41
		0,3881	1,939	0,20213	100,99
		0,3852	1,923	0,20062	100,20
		0,3841	1,919	0,20005	99,92
		0,3857	1,927	0,20083	100,32
		0,3822	1,907	0,19957	99,68

Angew. Furfurol	Angew. Phloro-glucin	Erhal-tener Nieder-schlag	Auf 1 gr Furfurol erhalt. Nieder-schlag (Phloro-glucid)	Nach der Formel $\frac{\text{Niederschlag}}{1{,}93}$ berechnetes Furfurol	% Furfurol
0,3006	0,6	0,5837	1,942	0,30249	100,60
		0,5774	1,921	0,29917	99,52
		0,5833	1,940	0,30223	100,54
		0,5808	1,932	0,30093	100,10
		0,5788	1,926	0,29989	99,76
		0,5812	1,933	0,30114	100,17
		0,5802	1,930	0,30062	100,03
0,5010	1,0	0,9705	1,937	0,50285	100,36
		0,9660	1,928	0,50051	99,90
		0,9681	1,932	0,501606	100,12

Diese Resultate zeigen eine etwas grössere Übereinstimmung, als die Councler'schen. Während dort die grösste procentische Differenz zwischen Maximum und Minimum 5,85 %, ist dieselbe hier nur 2,52 %. Der Faktor, d. h. das Verhältnis des Furfurols zur Menge des Niederschlags, durch den der Niederschlag zu dividieren ist, um die Menge des Furfurols zu finden, ist annähernd 1,9 und zwar bei etwas grösseren Mengen Furfurol (0,2—0,5 gr) fast genau 1,93; bei etwas kleineren 1,92 und bei sehr kleinen Mengen Furfurol (0,1 gr) ca. 1,81—1,86. Diese Faktoren sind etwas kleiner, als die von Councler gefundenen[1]). Ich glaube, dies dadurch erklären zu können, dass das Phloroglucid in Wasser etwas löslich ist, und natürlich in dem grösseren Flüssig-

[1]) Sie sind auch etwas kleiner als die von Welbel und Zeisel durch einige Versuche gefundene Zahl 1,998 (s. u. S. 22.)

keitsvolumen auch eine entsprechend grössere Menge in Lösung bleibt, als in der kleineren von Councler angewandten.

III. Vergleich der Phenylhydrazin-Methode und der veränderten Councler'schen Methode.

Es blieb nun noch übrig, einen Vergleich zu ziehen zwischen den beiden oben genannten Methoden. In Bezug auf Genauigkeit und Übereinstimmung der Resultate stehen sie fast auf gleicher Stufe, wie die Tabellen beweisen.

Die von mir modificierte Councler'sche Methode zeichnet sich durch grössere Einfachheit vor der Phenylhydrazin-Methode aus, da das Sättigen mit kohlensaurem Natrium und das Trocknen im Vakuum wegfallen, aber sie hat einen Nachteil, nämlich den, dass man erst nach drei Stunden wissen kann, ob man eine zur vollständigen Ausfällung des Furfurols genügende Menge Phloroglucin hinzugesetzt hat.

Ich habe dies auf folgende Weise geprüft: Zu einer 12 % Salzsäure haltenden Furfurollösung, deren Gehalt ich kannte, setzte ich die nötige Menge Phloroglucin (das doppelte Gewicht des Furfurols, also einen Überschuss) hinzu und prüfte nun, wie lange ein Tropfen dieser Lösung auf Filtrierpapier gebrachtes essigsaures Anilin rötete, also noch Furfurol enthielt. Es geschah dies drei Stunden lang, später dagegen nicht mehr. Es erfordert die vollständige Fällung mit Phloroglucin, also wenigstens drei Stunden.

Hat man nun Materialien zu untersuchen, deren Pen

tosengehalt noch nicht annähernd bekannt ist, so muss man nach 3—4 Stunden einen Tropfen des mit Phloroglucin versetzten Destillates mit Anilinacetat prüfen, ob kein freies Furfurol mehr vorhanden ist, also keine Rötung mehr eintritt. Tritt noch Rötung ein, so fehlt es an Phloroglucin, und man löst folglich eine kleine Menge Phloroglucin in wenig 12 %iger Salzsäure, giebt dies hinzu und wiederholt die Prüfung nach 3—4 Stunden.

Um einige weitere Anhaltspunkte zur Beurteilung der beiden Methoden zu gewinnen, habe ich eine Substanz der Natur nach beiden Methoden untersucht und hierzu feingemahlenes Eichenholz gewählt, welches von Councler zu ähnlichen Versuchen schon benutzt worden war.

	Angew. Substanz	Angew. Phloroglucin	Niederschlag	Furfurol	% Furfurol	Methode
a	4,1801	1,2 gr	0,8996	0,47459	11,35	Phenylh.-Methode
	4,4852		0,9640	0,50782	11,32	
	4,8666		1,1312	0,58610	12,04	Phlorogl.-Methode
	4,2200		0,9912	0,51360	12,17	
b	3,5644	0,7 gr	0,7498	0,39729	11,15	Phenylh.-Methode
	3,2267		0,7360	0,38135	11,82	Phlorogl.-Methode
	3,0171		0,6958	0,36052	11,95	

Auch hier zeigt sich, dass die Methoden in Bezug auf Genauigkeit der Resultate fast gleichen Wert haben.

IV. Umrechnung des Furfurols auf Pentosen.

Um die nach der Tollens'schen Methode erhaltenen Resultate auf Pentosen umzurechnen, wenden Mann und Tollens folgende Formeln an

Furfurol × 1,87 = Xylose,

„ × 2,30 = Arabinose,

„ × 2,09 = Pentose im allgemeinen (Mittel von Xylose u. Arabinose).

Es sind dies etwas abgerundete Zahlen, welche für die Pentosen-Destillations-Methoden, welche ja manche Fehlerquelle birgt, genügend genau sind und jedenfalls Resultate, welche mit einander verglichen werden können, liefern. Bei Substanzen, von denen man weiss, dass sie ganz oder fast ganz entweder die eine oder die andere Pentose geben, benutzt man die Arabinoseformel resp. die Xyloseformel; so z. B. bei Kirsch- oder Tragantgummi und Rübenmark die Arabinoseformel; während bei Holz, Holzgummi, Weizenstroh und wahrscheinlich bei anderen Stroharten die Xyloseformel anzuwenden ist.

Um die nach dem veränderten Councler'schen Verfahren erhaltenen Phloroglucidmengen auf Furfurol umzurechnen, muss man dieselbe durch 1,93 (resp. 1,82 für kleinere Mengen) dividieren, da 1,93 resp. 1,82 gr Phloroglucid 1 gr Furfurol entsprechen.

Die so berechnete Menge des Furfurols hat man dann mit den obigen Faktoren zu multiplizieren, und man erhält somit folgende Formeln:

$$\frac{\text{Phloroglucid}}{1{,}93\ (\text{resp. } 1{,}82)} \times 1{,}87 = \text{Xylose.}$$

$$\frac{\text{Phloroglucid}}{1{,}93\ (\text{resp. } 1{,}82)} \times 2{,}30 = \text{Arabinose}$$

$$\frac{\text{Phloroglucid}}{1{,}93\ (\text{resp. } 1{,}82)} \times 2{,}09 = \text{Pentose}$$

oder

$$\text{Phloroglucid} \times 0{,}97\ (\text{resp. } 1{,}03) = \text{Xylose.}$$
$$\text{Phloroglucid} \times 1{,}19\ (\text{resp. } 1{,}25) = \text{Arabinose.}$$
$$\text{Phloroglucid} \times 1{,}08\ (\text{resp. } 1{,}15) = \text{Pentose.}$$

Hat man 0,2 gr oder weniger Phloroglucid erhalten, wendet man die eingeklammerten grösseren Faktoren, hat man 0,4—0,5 gr oder mehr Phloroglucid erhalten, so wendet man die nicht eingeklammerten Faktoren an, bei Zwischenwerten wie 0,3 gr Phloroglucid, wendet man dazwischen liegende Zahlen wie 1,00 für Xylose, 1,22 für Arabinose, 1,11 für Pentose an.

Ich betrachte hiermit diesen Teil meiner Arbeit als abgeschlossen, nur möchte ich mir noch einige Bemerkungen über eine Arbeit von Welbel und Zeisel erlauben.

Über eine Abhandlung von Welbel und Zeisel.[1]

Bemerkungen und Versuche.

Als diese Untersuchung bereits von mir beendet war, erschien eine Arbeit von den genannten Autoren, in welcher sie mitteilen, dass sie eine Reihe von Versuchen an-

[1]) Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 1895. 104, II. p. 335. (Separat-Abdruck.)

gestellt haben, aromatische Alkohole mit Furfurol zu condensieren, und dass es ihnen sehr gut gelungen ist, mit Phloroglucin Condensationsprodukte zu erhalten, welche sich auch zur quantitativen Bestimmung des Furfurols verwenden lassen sollen. Eine genaue Vorschrift zu dieser Bestimmung geben sie aber nicht an.

An dieser Arbeit interessierten mich besonders zwei Thatsachen.

Welbel und Zeisel machten Councler erstens den Vorwurf, dass sein Phloroglucin kein reines Präparat gewesen sei, sondern Diresorcin enthalten habe, und zweitens behaupteten sie, dass das Condensationsprodukt sich beim Trocknen an der Luft oxydiere, und daher dies Trockenverfahren nicht empfehlenswert sei.

Um zu erfahren, ob das von Merck bezogene Phloroglucin Diresorcin enthielt, stellte ich folgende Versuche an:

Sehr wenig Phloroglucin wurde mit 2—5 Tropfen Essigsäureanhydrid zerrührt, dann wurden 1—2 Tropfen reine concentrierte Schwefelsäure hinzugegeben, worauf eine deutliche schön violettbraune Färbung eintrat. Es ist dies nach Skraup eine sehr charakteristische Reaktion des Diresorcins. Nachdem letzteres auf diese Weise nachgewiesen war, versuchte ich, das Phloroglucin davon zu befreien, indem ich genau nach der Vorschrift von Skraup [1]) arbeitete.

„1 Teil feingepulverten Phloroglucins wird in 1 Teil siedenden Wassers gelöst, kleine Mengen von ungelöstem Diresorcin bleiben dabei unberücksichtigt. Die Flüssigkeit wird jetzt auf 60—70° abgekühlt, und in ein auf dieselbe Temperatur gebrachtes Wasserbad gestellt und in

[1]) Monatsheft für Chemie 10, 724.

die Flüssigkeit nach und nach 2 Teile gepulvertes Kaliumbicarbonat eingetragen. Man lässt so lange im Wasserbade, bis der Kolbeninhalt breiig geworden und nicht noch fester wird, vermischt mit 6—8 Teilen warmen Alkohols, schüttelt kräftig durch und lässt völlig erkalten, wobei es zweckmässig ist, den Kolben mit Leuchtgas zu füllen.' Das in Alkohol Unlösliche besteht aus einem Gemisch von Kaliumcarbonat und dem Kalisalz der Phloroglucincarbonsäure, das in Alkohol sich schwer löst, während das unverändert gebliebene Diresorcin in Alkohol aufgelöst wird.

Man saugt ab, wäscht den Rückstand mit Alkohol und zuletzt mit Alkoholäther nach, lässt einige Zeit an der Luft liegen und verreibt mit einem Gemisch von 2 Teilen concentrierter Salzsäure und 2 Teilen Wasser, bis die Kohlensäurcentwickelung beendet und das ursprüngliche Salz in einen dicken Brei der Phloroglucincarbonsäure verwandelt ist. Diese wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und noch feucht mit dem $1^1/_2$-fachen Gewicht Wasser in einer geräumigen Schale gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist und die Kohlensäureentwickelung beendet ist."

Man lässt nun auskrystallisieren. Das so erhaltene Produkt war fast völlig weiss, doch war die Ausbeute wenig befriedigend.

Mit diesem gereinigten Phloroglucin und dem des Handels wurden nun vergleichende Prüfungen angestellt. Ich bezeichne das Handelsprodukt mit *a)*, das gereinigte Präparat mit *b)*.

Beide wurden in der schon beschriebenen Weise mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt:

1) *a*) gab blauviolette Färbung,
b) » schwache Gelbfärbung.

2) Mit concentrierter Schwefelsäure ohne Essigsäure:
a) gab starke Gelbfärbung,
b) » keine Färbung.

3) Mit Eisessig:
a) gab gelbbraune Färbung,
b) » keine Färbung.

Es war also in dem gereinigten Phloroglucin kein Diresorcin mehr nachzuweisen.

Auch auf den Schmelzpunkt wurde das Präparat geprüft, und ich war sehr erstaunt, einen ganz andern als den erwarteten, 210°, zu finden. Ich fand nämlich, dass der getrocknete Körper bei ca. 175° schmolz. Er wurde nun mehreremale umkrystallisiert und jedesmal eine Probe für die Schmelzpunktsbestimmung getrocknet. Nach dem ersten Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei 179°, nach dem zweiten Male begann das Schmelzen bei 184° und war bei 189° beendet. Nach dreimaligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt noch etwas höher gerückt, nämlich auf 200—205°. Nach dem vierten und fünften Male lag der Schmelzpunkt bei 206—209°, und ich konnte nun wohl annehmen, dass ich ein reines Produkt hatte. Es geht hieraus hervor, dass durch die Reinigungsmethode von Skraup wohl das Diresorcin herausgebracht wird, dass aber der erhaltene Körper doch nicht völlig einheitlich ist. Mit dem, wie oben beschrieben ist, gereinigten, jedoch nicht mehr umkrystallisierten Phloroglucin habe ich die quantitative Bestimmung des Furfurols wiederholt, um zu sehen, ob Differenzen zwischen den mit gewöhnlichem und den mit gereinigtem Phloroglucin erhaltenen Resultaten vor-

handen sind, und ob die Resultate unter sich gute Übereinstimmung zeigen.

Es wurde eine neue Furfurollösung dargestellt und von dieser 10, 20 und 30 ccm für die Bestimmungen abpipettiert und sonst genau verfahren wie vorher. Die nachstehende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate:

Angew. Furfurol	Angew. Phloroglucin	Niederschlag	Furfurol: Phloroglucid
Je 0,1007	0,2	0,1894	1,88
		0,1844	1,83
		0,1922	1,90
je 0,2014	0,4	0,3908	1,94
		0,3904	1,94
		0,3900	1,94
je 0,3021	0,6	0,5767	1,90
		0,5778	1,91
		0,5830	1,93

Die Faktoren für das Verhältnis von Furfurol zu Phloroglucid liegen also fast stets zwischen 1,91 und 1,94 und die gesamten Furfurolmengen oder 1,8 haben 3,4585 gr Phloroglucid gegeben, folglich entsprechen 1,9217 Phloroglucid einem Teile Furfurol, und der Faktor zur Umrechnung des Niederschlages ist 1,921; dies ist nahezu derselbe Faktor, welchen ich bei Anwendung des von Merck gelieferten, von mir nicht weiter gereinigten, Phloroglucin gefunden hatte, denn auf Seite 18 findet sich für etwas grössere Mengen der Durchschnittsfaktor 1,93.

Ich glaube deshalb, dass das Arbeiten mit ganz reinem Phloroglucin keinen besondern Vorteil vor dem

Arbeiten mit dem gewöhnlichen, schon recht kostbaren Phloroglucin gewährt, und dass, wenn man gleichmässig arbeitet, die Resultate mit dem gewöhnlichen Merck'schen Phloroglucin, soweit dies bei den sonstigen Fehlerquellen der Destillationsmethode irgend erwartet werden kann, mit denen, welche man mittelst des wie oben gereinigten Phloroglucin erlangt, übereinstimmen. In Betreff der Angabe von Welbel und Zeisel, dass der Niederschlag sich während des Trocknens oxydiere und sein Gewicht vermehre, kann ich nur anführen, dass ich, wenn ich denselben mehrere Male gewogen habe, bei späteren, nach weiterem Trocknen vorgenommenen Wägungen stets noch eine Abnahme, wenn auch nur von Teilen eines Milligramms bemerkt habe. Sollte aber wirklich das Condensationsprodukt durch das Trocknen an der Luft einer Oxydation unterliegen, so lässt sich der dadurch entstehende Fehler sehr leicht beseitigen, indem man, wie ich es gethan habe, stets eine bestimmte Zeit (3—4 Stunden) trocknet.

Schlussfolgerung.

Es ist die Phloroglucinmethode der Phenylhydrazinmethode im Allgemeinen vorzuziehen, da sie bei gleicher Genauigkeit leichter auszuführen ist, denn es fällt das Sättigen mit kohlensaurem Natrium fort, und ausserdem bedarf man zum Trocknen der Niederschläge nicht eines besonderen Apparates wie bei der Phenylhydrazinmethode, sondern man kann die Niederschläge in einem gewöhnlichen Trockenschranke trocknen.

II. Teil.

Es schien mir interessant, zu erfahren, ob man berechtigt ist, alles gefundene Furfurol auf Pentosen umzurechnen, oder ob noch andere Körper existieren, welche beim Destillieren mit Salzsäure Furfurol bilden. Bekanntlich ist diese Frage in der letzten Zeit mehrfach aufgeworfen und verschieden beantwortet worden. Stone[1]) glaubt, dass in den Pflanzensubstanzen lediglich Pentosen und Glycuronsäure in Betracht kommen. Cross und Bevan[2]) dagegen glauben, dass verschiedene andere Stoffe, speciell oxydierte Cellulose oder Oxycellulose hierbei eine Rolle spielen, und sie schlagen als Collektivnamen für furfurolgebende Substanzen Furfurose und Furfurosan vor.

Wie die in dieser Richtung angestellten Versuche von Stone, de Chalmot, Flint, Tollens, Cross und Bevan gezeigt haben, geben auch die gewöhnlichen Kohlehydrate Furfurol, jedoch nur in Spuren, welche nur mit einem so ausgezeichneten Reagens, wie das essigsaure Anilin es ist, sicher nachzuweisen sind.

Die der Prüfung unterzogenen Kohlehydrate sind besonders Rohrzucker, Galaktose und Dextrose, jedoch sind die auftretenden Furfurolmengen, wie schon gesagt, ausser-

[1]) Stone, Chem. News, 1891. Bd. 63.

[2]) Cross u. Bevan, Chem. News v. 11. Decbr. 1894. Bd. 10.

ordentlich gering[1]), so dass sie übersehen werden können. Dagegen haben Günther, De Chalmot, Mann und Tollens in der Glycuronsäure einen Körper gefunden, der nicht allein grosse Mengen Furfurol liefert, sondern auch sonst sich den Pentosen sehr ähnlich verhält. So z. B. giebt diese Säure mit Phloroglucin und 18%iger Salzsäure erwärmt eine Rotfärbung ganz wie die Pentosen, und wenn man diese Lösung mit dem Spektralapparat prüft, so sieht man den zwischen D und E liegenden breiten Absorptionsstreifen, der als charakteristischer Nachweis für Pentosen gilt.

Während die reinen Hexa-Kohlehydrate kein Furfurol liefern, tritt dieses nun nach Cross und Bevan[2]) in erheblicher Menge beim Destillieren derselben mit Salzsäure auf, wenn man sie vorher oxydiert hat. So haben Cross und Bevan Rohrzucker, Milchzucker, Stärke und Cellulose mit Chromsäure oxydiert und dann der Destillation unterworfen, wobei sich lebhaft Furfurol entwickelte. Sehr interessant ist es, dass, je weiter die Oxydation vor sich gegangen ist, desto mehr Furfurol gebildet wird. Das Produkt der Oxydation der Cellulose mit Salpetersäure, welches neuerdings von Cross und Bevan und Lindsay und Tollens wieder dargestellt und mit dem Namen Oxycellulose belegt worden ist, liefert nach Tromp de Haas und Tollens[3]) ebenfalls erhebliche Mengen von Furfurol.

Diese Stoffe geben nun, wenn man sie mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmt, nicht die Reaction der Pentosen (und der Glycuronsäure), denn es tritt weder Rotfärbung noch die beschriebene Spectralreaction ein.

[1]) Günther, Gött. Dissert. 1891. S. 19.
[2]) Ber. 1893. 3. S. 2520.
[3]) Ann. d. Chem. 286. S. 299.

Welches sind nun die in pflanzlichen Stoffen der Natur vorhandenen durch Oxydation aus den Kohlenhydraten hervorgegangenen Substanzen, die hier in Betracht kommen? Sowohl Glycuronsäure als auch die Pentosen können als Oxydationsproducte der Hexosen aufgefasst werden, denn die Glycuronsäure hat weniger Wasserstoff als die Hexosen, und die Pentosen haben die Zusammensetzung der Glycuronsäure minus CO_2:

$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{10}O_7$	$C_5H_{10}O_5$
Hexose	Glycuronsäure	Pentose.

und es ist möglich, dass die Bildung einer Pentose der des Furfurols vorausgeht und, wenn das der Fall sein sollte, so würde die Pentose aus der Hexose durch Oxydation gebildet. Dann wäre also die Oxydation der Hexose und ihrer Derivate direkt verbunden mit der Entstehung eines Furfurol bildenden Stoffes.

Es ist nun noch ein Product bekannt, welches wasserstoffärmer als die Hexose ist und möglicherweise hier in Betracht kommt, nämlich das Glucoson $C_6H_{10}O_6$, welches aus dem Phenylglucosazon hergestellt wird, und von E. Fischer ist schon angegeben, dass das Glucoson Furfurol liefert.

Um zu sehen, ob es erhebliche Mengen Furfurol giebt, habe ich nach Fischer's Vorschrift Glucoson hergestellt und mit Salzsäure destilliert. Die Vorschrift von E. Fischer[1]) lautet folgendermassen:

„10 gr feingepulvertes Glucosazon werden in 100 gr concentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1, 19) bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Beim Schütteln löst sich dasselbe mit dunkelroter Farbe. Man erwärmt jetzt auf

1) Ber. XXII, 188.

40°, wobei eine klare Lösung entsteht. Diese wird vielleicht eine Minute auf dieser Temperatur gehalten und dann auf 25° abgekühlt. Bei dieser Temperatur lässt man zur Vollendung der Reaktion 5—10 Minuten stehen, bis eine Probe sich in Wasser bis auf einige dunkle Flocken löst. Während dieser Zeit ist die Farbe der Flüssigkeit von dunkelrot in dunkelbraun umgeschlagen, und zugleich hat sich eine Menge salzsauren Phenylhydrazins abgeschieden. Um dasselbe möglichst vollständig zu entfernen, kühlt man durch eine Kältemischung und filtriert mit der Pumpe durch Glaswolle. Der Rückstand wird mit wenig concentrierter Salzsäure nachgewaschen, und das Filtrat mit 1 Liter Wasser verdünnt. Diese Lösung wird jetzt bei gewöhnlicher Temperatur mit angeschlemmtem Bleiweiss versetzt, bis die Reaktion gerade neutral ist und sofort mit der Pumpe filtriert. Da der grösste Teil der gefärbten Produkte durch die Bleisalze niedergerissen wird, so ist das Filtrat nur noch gelbrot".

Für die Isolierung des Glucosons benutzt man die Unlöslichkeit seiner Bleiverbindung.

„Man lässt zu diesem Zweck in die auf 0° abgekühlte, stark bewegte Flüssigkeit kaltes Barytwasser eintropfen, bis die Farbe in gelb umschlägt und die Lösung auch nach 15 Minuten noch eine deutliche alkalische Reaktion zeigt. Hierbei fällt das Glucoson nahezu vollständig mit dem Bleihydroxyd als wenig gefärbter Niederschlag aus. Der letztere wird zunächst auf einem Faltenfilter filtriert, dann auf ein Saugfilter übergespült und völlig ausgewaschen".

(Es ist dies eine sehr wenig angenehme Operation,

da der Niederschlag eine gallertartig thonige Beschaffenheit zeigt und die Flüssigkeit sehr schwer abgiebt).

„Der noch feuchte Niederschlag wird jetzt mit etwa 60 ccm Wasser und ca. 2—3 gr concentrierter Schwefelsäure geschüttelt. Die völlige Zersetzung der Bleiverbindung erkennt man leicht an der veränderten äusseren Form des Niederschlages, indem dieser heller und dichter wird, und an der bleibenden sauren Reaktion der Lösung".

„Die überschüssige Schwefelsäure wird jetzt ohne vorhergehende Filtration durch Zusatz von aufgeschlemmtem reinem kohlensaurem Baryt entfernt, dann die neutral reagierende Flüssigkeit bis zur völligen Entfärbung mit Tierkohle geschüttelt und filtriert. Dampft man die farblose Lösung im Vakuum auf die Hälfte ein, so fällt der als Bikarbonat gelöste Baryt heraus und die abermals filtrierte Flüssigkeit enthält jetzt neben Glucoson nur noch kleine Mengen von Barytsalzen. Will man das Glucoson isolieren, so verdampft man im Vakuum auf dem Wasserbade bei möglichst niederer Temperatur und nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf. Die abermals im Vacuum verdampfte Lösung hinterlässt jetzt das Glucoson als fast farblosen Syrup etc.".

Als ich genau nach dieser Methode verfahren war, erhielt ich eine geringe Menge gelblichen Syrup.

Dieser Syrup zeigte die Phenylhydrazinreaktion in der Kälte und reduzierte Fehlingsche Lösung. Als ich etwas dieses Syrups zur Reaktion auf Pentosen mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmte, schien es mir einmal, als ob eine rote Färbung aufträte und das Bandenspektrum der Pensosen sichtbar würde, jedoch habe ich diese Reaktion später nie wieder eintreten sehen. Darauf wurde dieser Syrup der Destillation mit 12 %iger Salzsäure unter-

worfen, und das Furfurol nach der Phenylhydrazinmethode bestimmt.

Angewandte Substanz	0,555 gr	1,00 gr
Furfurol	0,01556	0,03671
% Furfurol	2,87 %	3,6 %

Es liefert also das Glucoson in der That etwas Furfurol, ohne die Phloroglucinreaktion sicher zu zeigen, doch ist die Furfurolmenge recht gering, und es ist nicht anzunehmen, dass in den beträchtliche Mengen Furfurol liefernden Pflanzensubstanzen, welche nicht die Pentosenreaktion zeigen, die Gegenwart von Glucoson die Ursache der Furfurolbildung ist, und es schien angezeigt, weitere Oxydationsprodukte der Hexosen zu untersuchen. Als solches bietet sich nun die Glyconsäure, $C_6H_{12}O_7$, welche aus Glycose und Brom entsteht.

Ich stellte die Versuche statt mit reiner Glyconsäure mit glyconsaurem Calcium an, da beim Destillieren mit Salzsäure hieraus die Glyconsäure frei wird. Bei der Darstellung desselben verfuhr ich folgendermassen: 100 gr Dextrose wurden in 250 gr Wasser gelöst und 175 gr Brom hinzugefügt. Diese Mischung liess ich unter häufigem Umschütteln 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann erwärmte ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein wenig, bis Fehling'sche Lösung nicht mehr stark reduziert wurde. Das nicht verbrauchte Brom verjagte ich auf dem Wasserbade unter Umrühren der Flüssigkeit. Darauf wurde mit kohlensaurem Kalk in der Wärme gesättigt, die Flüssigkeit bis zum dünnen Syrup eingedampft und dieser mit Alkohol versetzt. Es fällt das unreine glyconsaure Calcium als ein erst weisser flockiger Niederschlag aus, der sich jedoch bald zu einer

braunen klebrigen Masse zusammenballt. Man giesst den Alkohol ab und wiederholt die Fällung, indem man den Niederschlag in wenig Wasser unter Erwärmen und Zerrühren löst und dann neuen Alkohol zugiebt. Nachdem man diesen abgegossen hat, löst man den Niederschlag wieder in Wasser und lässt das Salz auskrystallisieren, was einen oder einige Tage in Anspruch nimmt. Man presst dann die Masse ab und krystallisiert sie noch einmal auf dieselbe Weise unter Anwendung von Tierkohle um und erhält nun einen schönen reinen Körper. Ich liess denselben zwei Tage an der Luft liegen und bestimmte dann das Ca darin.

Feuchtes Salz

17,6082		11,2614
17,3492		11,0820
0,2590		0,1794
0,0498		0,0301
19,23 %	Wasser	16,78 %

Trocknes Salz

17,5584		11,2318
17,3492		11,0820
0,2092		0,1493
17,3773		11,1017
17,3492		11,0820
0,0281 CaO		0,0197 CaO
0,02007 Ca		0,01407 Ca
9,59 %	Ca	9,42 %

berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2$ Ca 9,30 %. 2 gr des Salzes wurden in den Destillationskolben gebracht und 100 ccm 12 %iger Salzsäure hinzufliessen lassen. Die Destillation wurde ca. eine Stunde fortgesetzt, ohne jedoch die geringste Spur Furfurol zu liefern. Um zu versuchen, ob

vielleicht Schwefelsäure oder aber Erhöhung der Temperatur beim Destillieren einen günstigen Einfluss äussern würden, destillierte ich gluconsauren Kalk einmal mit 30 %iger Schwefelsäure, ein anderes Mal mit Salzsäure, zu der ich etwas Zinkchloridlösung gegeben hatte. Aber beide Versuche hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es ist dies auffallend, da man erwarten sollte, dass die Gluconsäure analog einigen anderen Oxysäuren beim Erhitzen mit starken Säuren Pentosen liefern.

Bekanntlich zerfällt nach Erlenmeyer Milchsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure folgendermassen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CHO\,H \\ COOH \end{array}$$

in Ameisensäure und Acetaldehyd, und analog verhält sich die Glycolsäure. Im Falle der Gluconsäure hätte der entstehende Aldehyd eine Pentose (d. Arabinose) sein müssen, wie folgende Formel zeigt:

$$\begin{array}{l} CH_2\ OH \\ CH\ \ OH \\ CH\ \ OH \\ CH\ \ OH \\ CH\ \ O\,H \\ CO\ \ O\,H \end{array},$$

und aus der Pentose hätte dann Furfurol entstehen müssen.

Ich versuchte nun, ob ich durch Oxydation der Gluconsäure zu einem Furfurol gebenden Körper gelangen konnte.

Es wurden 2 gr gluconsaures Calcium mit 2 gr Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 in einem Kölbchen im

Wasserbade auf 50° 4 Stunden lang erhitzt und der Kolbeninhalt sodann in einem Schälchen zum Syrup eingedampft, der dann mit Salzsäure destilliert wurde. Schon nach kurzer Zeit rötete ein Tropfen des Destillates das Anilinacetatpapier, wenn auch nicht gerade stark. Es war also etwas Furfurol vorhanden. Eine Probe des Syrups wurde mit Phloroglucin und 18%iger Salzsäure erwärmt. Es trat sehr bald Rotfärbung ein. Dieselbe rührte jedoch nicht von Pentosen her, da im Spektralapparat kein Absorptionsstreifen zu sehen war, sondern wahrscheinlich von einer Reaction des Phloroglucins mit Salpetersäure.

Darauf versuchte ich, mit einem anderen Oxydationsmittel zu demselben Ziele zu gelangen. Es wurden zu diesem Zweck 2 gr gluconsaures Calcium, 100 ccm 5%iger Schwefelsäure und etwas Braunstein in den Destillationskolben gebracht und erhitzt. Als die Säure concentrierter geworden war, bildete sich etwas Furfurol.

Ich glaube, durch diese Versuche gezeigt zu haben, dass es in der That ausser den Pentosen und der Glycuronsäure Körper giebt, welche Furfurol liefern. Es sind dies Glucosen und und oxydierte Glyconsäure, doch sind die erhaltenen Mengen Furfurol recht gering gewesen. Hierher gehören weiter oxydierte Cellulose und oxydierte Stärke, denn, wie ich schon oben erwähnte, haben Cross und Bevan Cellulose und Stärke mit Chromsäure oxydiert und das Oxydationsgemisch der Destillation unterworfen, wobei viel Furfurol entstanden ist. Um das Verhalten der Stärke bei der Oxydation näher zu untersuchen und womöglich Aufklärung über den betreffenden Furfurol gebenden Körper zu gewinnen, habe ich zuerst einen der Versuche von Cross und Bevan wiederholt, indem ich 5 gr Stärke mit 9 gr chromsaurem

Kali, 2 gr concentrierter Schwefelsäure und 200 gr Wasser auf dem siedenden Wasserbade erhitzte, bis die Flüssigkeit vollständig grün geworden war. Das Chrom wurde durch Natriumcarbonat als Chromoxyd ausgefällt, die Lösung etwas eingedampft, ein Teil derselben mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmt und diese Lösung mit dem Spektralapparat untersucht. Es war weder Färbung noch ein Absorptionsstreifen sichtbar.

Der zweite Teil der eingedampften Lösung wurde mit Salzsäure destilliert, wobei ich sehr bald das Auftreten von Furfurol bemerken konnte.

Es lag nun die Frage nahe. Wie verhalten sich andere Oxydationsmittel? Um zu prüfen, ob z. B. Kaliumpermanganat die Oxydation ebenfalls bis zu Furfurol bildenden Körpern führt, liess ich auf Stärke jenes Reagens unter folgenden Bedingungen einwirken:

Es wurden 15 gr Stärke mit 300 ccm. Wasser verkleistert, hierzu 30 gr Kaliumpermanganat und 300 gr Wasser gegeben. Die Masse wurde eine halbe Stunde kräftig durchgeschüttelt und 12 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde die dickliche Mischung mit 2 gr Kaliumhydroxyd versetzt und auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden war und sich viel hydratisches Manganoxyd ausgeschieden hatte, nach dessen Entfernung durch Filtrieren, die Lösung eingedampft wurde, bis eine nur sehr geringe Menge Syrup nachblieb, aus dem sich nach dem Erkalten Krystalle von kohlensaurem und oxalsaurem Kali ausschieden. Der Syrup wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und nach dem abermaligen Einengen der Lösung die entstandenen Krystalle von Kaliumsulfat abfiltriert.

Das noch etwas weiter eingedampfte Filtrat wurde mit Alkohol behandelt, welcher einen Teil löst.

Das in Alkohol Unlösliche, ein Syrup, der die letzten Reste von Kaliumsulfat enthielt, zeigte mit Phloroglucin und 18%iger Salzsäure versetzt ein breites Absorptionsband, welches aber nicht, wie die Pentosenlinie zwischen D und E, sondern direkt auf D lag. Auch fiel es mir auf, dass die mit Phloroglucin und Salzsäure versetzte Lösung im Gegensatz zu den Pentosen sehr leicht schon ohne Erwärmen eine Färbung annahm, aber nicht eine kirschrote, sondern eine violette.

Es sind also wahrscheinlich keine Pentosen hier gegenwärtig, wie ich anfangs vermutete, jedenfalls aber sind es Körper, welche viel Ähnlichkeit mit diesen haben. Um nun diese Körper möglichst von schwefelsaurem Kali und sonstigen Verunreinigungen zu befreien, wurde der Syrup dialysiert. Er wurde zu diesem Zweck in eine Röhre aus Pergamentpapier gebracht, welche in ein mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäss getaucht wurde. Nach viermaligem Erneuern des Wassers war keine Schwefelsäure in dem äusseren Wasser mehr nachzuweisen, und ich nahm an, dass das schwefelsaure Kali vollständig herausdiffundiert war. Die in der Pergamentröhre befindliche Flüssigkeit wurde jetzt wieder mit Phloroglucin und Salzsäure behandelt und von dem Spektralapparat geprüft.

Es war jedoch keine Spur einer Färbung, geschweige denn einer Absorptionslinie wahrzunehmen. Also waren die jene Reaktion veranlassenden Körper ebenfalls diffundiert.

Ich untersuchte nun die alkoholische Lösung, welche von den eben beschriebenen Stoffen abgegossen war.

Nach dem Verdampfen des Alkohols blieb eine dicke Flüssigkeit zurück, welche einer Spektralprüfung unterzogen wurde. Sie gab mit Phloroglucin und Salzsäure violette Färbung, und es wurde der auf D liegende Absorptionsstreifen sichtbar. Es war also auch in den Alkohol ein Teil jener Körper übergegangen. Als ich die dicke Flüssigkeit auf einem Uhrglase einige Zeit über Schwefelsäure hatte stehen lassen, hatten sich leicht wasseranziehende Krystalle abgeschieden, welche organischer Natur waren, wie ich durch Verbrennen derselben auf dem Platinblech constatierte und welche wahrscheinlich milchsaures Kali waren, da sie mit Jod und Natronlauge gelinde erwärmt Jodoform bildeten, welches sowohl an seinem Geruch als auch an seiner Krystallform, sechsseitigen Blättchen, erkannt wurde. Weitere Versuche konnte ich vorläufig noch nicht anstellen, da mir das sehr geringfügige Material ausgegangen war. Ich musste mir also neues darstellen und nahm diesmal 100 gr Stärke in Arbeit, welche mit 200 ccm Wasser aufgeschlemmt und mit weiteren 2500 ccm Wasser verkleistert wurden. Nachdem dies erfolgt und die Masse abgekühlt war, wurden 200 gr Kaliumpermanganat hinzugegeben, und das Ganze eine halbe Stunde mittelst einer Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Im Übrigen wurde ganz so verfahren, wie bei dem vorigen Versuch. Da dieser gezeigt hatte, dass durch Diffusion eine Trennung der die Spektralreaktion veranlassenden Körper von Beimengungen nicht zu erreichen war, und da der Gedanke nahe lag, dass der fragliche Körper ein hydrolytisch zerlegbares Poly-Saccharid sei, so wurde jetzt folgender Weg eingeschlagen.

Es wurde der durch Eindampfen der neutralisierten

vom Mangansuperoxyd getrennten Flüssigkeit erhaltene Syrup in einem Kolben mit Rückflusskühler mit 4%iger Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, um das Polysaccharid vielleicht in einen Zucker umzuwandeln, den ich nach Neutralisation der Schwefelsäure und nach Abscheidung des Gummis durch Alkohol mit Fehling'scher Lösung nachweisen konnte. Nachdem dann die Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalk gesättigt war, wurde die Masse eingedampft, dann mehreremale mit kaltem Alkohol behandelt und schliesslich mit heissem. Es blieb eine gummiartige Substanz ungelöst, welche weder die Spektralreaktion zeigte, noch Fehling'sche Lösung reduzierte. Ebensowenig zeigte das in Alkohol gelöste die Spektralreaktion, reduzierte jedoch schwach Fehling'sche Lösung.

Dieser Versuch hatte gezeigt, dass der Körper, welcher die Spektralreaktion giebt, durch das Kochen mit Schwefelsäure oder durch das Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk zerstört wird. Um dies genauer zu prüfen und um zu sehen, ob die Vermutung, von welcher ich ausgegangen war, dass nämlich beim Destillieren der oxydierten Stärke mit Salzsäure sich Furfurol bildet, sich bestätigen möchte, wiederholte ich den letztbeschriebenen Versuch.

Der nach Abfiltrieren des Braunsteins und Eindampfen des Filtrates erhaltene Syrup wurde wieder mit Alkohol behandelt. Es fiel eine dicke Masse, diese wurde nach Abgiessen der alkoholischen Lösung mit schwachem Alkohol (1 Vol. 95%iger Alkohol und 2 Vol. Wasser) gelinde erwärmt, wodurch das Gummi gelöst wurde, der grösste Teil des Kalisulfats aber ungelöst blieb. Nach dem Abfiltrieren des letzteren wurde die alkoholische Lösung abgedampft und hinterliess einen Syrup, der

starke Spektralreaktion gab. Ein Teil desselben gab mit Salzsäure destilliert, starke Furfurolbildung.

Der Rest des Syrups wurde mit 100 cmm 4 %iger Schwefelsäure 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt und darauf wurde die Lösung mit dem Spektralapparat untersucht. Sie zeigte wider alles Erwarten starke Reaktion. Als aber mit kohlensaurem Kalk gesättigt war, um die Schwefelsäure zu beseitigen, wurde meine frühere Beobachtung bestätigt, denn es trat die Reaktion nicht mehr ein. Es wird nach diesen Versuchen die Substanz, welche die Spektralreaktion veranlasst, zwar nicht beim Erhitzen mit Schwefelsäure wohl aber beim Kochen und Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk entfernt. Der von dem Syrup abgegossene Alkohol wurde eingedampft. Der zurückbleibende Syrup zeigte die Spektralreaktion und reduzierte Fehling'sche Lösung. Nachdem durch Alkohol noch etwas Gummi abgeschieden und nachdem der Alkohol wieder verdampft war, wurde der Rest in den Exsiccator gestellt und zeigte nach mehrtägigem Stehen Krystalle, die wieder milchsaures Kali enthielten, ausserdem jedoch noch eine andere Substanz, denn, als ein Teil der Krystalle auf einem Uhrglase gelöst und mit einer concentrierten Lösung von Zinkchlorid versetzt wurde, schieden sich schöne compakte mikroskopische Krystalle aus, welche aus ameisensaurem Zink bestanden, denn Krystalle von gleicher Gestalt wurden erhalten, als ich etwas reines ameisensaures Kali auf gleiche Weise mit Zinkchlorid zusammenbrachte. Da die Lösung auch Silbernitrat reduzierte, scheint die Anwesenheit von Ameisensäure in den Oxydationsproducten sichergestellt.

Die geringe Quantität der beim Oxydieren von 100 gr, also einer beträchtlichen Menge, Stärke erhaltenen Pro-

dukte verbot weitere Untersuchungen. Es sind nach den obigen Versuchen aus Stärke mit übermangansaurem Kali und nachträglichem Zusatz von Kali neben Ameisensäure und Milchsäure kleine Quantitäten einer Substanz entstanden, welche mit Salzsäure destilliert Furfurol geben, und welche mit Phloroglucin und Salzsäure violette Färbung und einen Spektralstreifen auf der D Linie zeigen.

Diese Substanzen haben also nahezu die Eigenschaften den Pentosen und der Glycuronsäure. Sie unterscheiden sich aber von diesen dadurch, dass sie leichter zersetzlich als diese sind, dass die Färbung mit Phloroglucin und Salzsäure violett ist und dass der Spektralstreifen nicht zwischen D und E sondern auf D liegt.

Vita.

Ich, Max Krüger, wurde am 4. Januar 1871 zu Genschmar in der Provinz Brandenburg geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Gymnasium zu Wittstock, welches ich Michaelis 1890 verliess.

Nachdem ich meiner Militärpflicht genügt hatte, widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Practica der Herren: Pinner, Liebermann, Rüdorff, Friedheim, Biedermann, Wohl, Kundt in Berlin. Tollens, Nernst, v. Buchka, Riecke, Peter in Göttingen.

Allen diesen verehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.